

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003082172 A

(43) Date of publication of application: 19.03.03

(51) Int. Cl.

C08L 23/00

C08K 5/00

C08K 9/06

H01B 3/00

H01B 3/44

H01B 7/295

(21) Application number: 2001280777

(22) Date of filing: 14.09.01

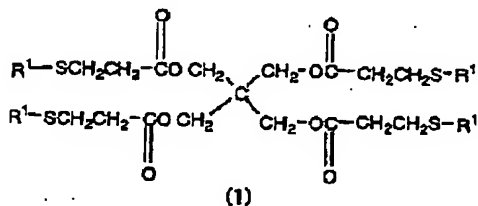
(71) Applicant: FURUKAWA ELECTRIC CO  
LTD:THE(72) Inventor: NISHIGUCHI MASAMI  
YAMADA HITOSHI(54) INSULATING RESIN COMPOSITION EXCELLENT  
IN HEAT RESISTANCE AND WEATHER  
RESISTANCE, AND INSULATED WIRE

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an insulating resin composition that has a high level of flame retardancy required for an insulated wire and has excellent heat resistance and excellent weather resistance, and provide an insulated wire coated with the insulating resin composition used as a coating material.

**SOLUTION:** The insulating resin composition comprises, based on 100 pts.wt. (A) resin component comprising as the main component a polyolefin resin and/or an ethylene-based copolymer, 60-300 pts.wt. metal hydrate surface-treated with a crosslinkable silane coupling agent, and further comprises 1-8 pts.wt. hindered phenol antioxidant, 0.6-8 pts.wt. thioether antioxidant represented by formula (1) (wherein R<sup>1</sup> denotes an alkyl group), 0.4-8 pts.wt. benzophenone UV absorber and/or benzotriazole UV absorber and 0.8-5 pts.wt. hindered amine photostabilizer.

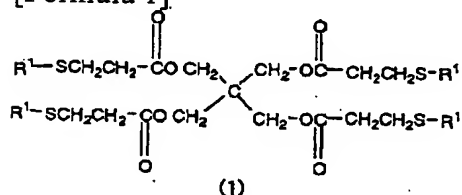


## CLAIMS

### [Claim(s)]

[Claim 1] As opposed to the (resinous principle A) 100 mass section which uses polyolefin resin and/or an ethylene system copolymer as a principal component The metal hydrate 60 by which surface treatment was carried out by the silane coupling agent of cross-linking - the 300 mass sections are contained. Furthermore, the HINDATO phenol system anti-oxidant 1 - 8 mass sections, the thioether system anti-oxidant 0.6 shown with the structure of the following type (1) - 8 mass sections, The insulating resin constituent characterized by containing a benzophenone system and/or the benzotriazol system ultraviolet ray absorbent 0.4 - 8 mass sections, and HINDATO amine system light stabilizer 0.8 - 5 mass sections.

### [Formula 1]



(R1 expresses an alkyl group among a formula (1).)

[Claim 2] The insulating resin constituent according to claim 1 with which said ethylene system copolymer is characterized by the ethylene system copolymer of the acid content 20 - 45 mass % being a principal component.

[Claim 3] Insulated wire characterized by covering an insulating resin constituent according to claim 1 to 2 around a conductor and/or an optical fiber.

[Claim 4] Insulated wire characterized by having covered the insulating resin constituent according to claim 1 to 2 around a conductor and/or an optical fiber, and constructing the bridge over this covering section resin constituent.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the insulated wire used for the interior of the insulating resin constituent which has neither the elution of a heavy metal compound, nor generating of a lot of smoke and corrosive gas at the time of abandonment of reclamation, incineration, etc., and the electrical and electric equipment, and external wiring.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Various properties, such as fire retardancy, tractive characteristics, and thermal resistance, are required of the insulated wire used for the interior of the electrical and electric equipment, and external wiring. For this reason, using the resin constituent which blended the halogen series flame retardant containing a bromine atom or a chlorine atom into the polyvinyl chloride (PVC) compound or the molecule as covering material of these insulated wire and which uses an ethylene system copolymer as a principal component is known well.

[0003] The various problems at the time of discarding the insulated wire using such covering material in recent years, without carrying out suitable processing are raised. For example, the elution of the plasticizer blended with covering material, or a heavy-metal stabilizer, and when it discards by reclamation, and it destroys by fire, the problem of generating of a lot of

corrosive gas, generating of dioxin, etc. arises. For this reason, examination of the technique which covers an electric wire with a non halogen fire retarding material without generating of a harmful heavy metal, halogen system gas, etc. is performed briskly.

[0004] Fire retardancy is made to discover because the conventional non halogen fire retarding material blends with resin the flame retarder which does not contain a halogen, as a flame retarder of such covering material, metal hydrates, such as a magnesium hydroxide and an aluminum hydroxide, are used, and a polyethylene and ethylene-1-butene copolymer, ethylene propylene rubber, the ethylene-vinylacetate copolymer, the ethylene-ethyl-acrylate copolymer, the ethylene-propylene-diene ternary polymerization object, etc. are used as resin, for example.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, high fire retardancy is demanded of the electronic wire harness used in electronic equipment from the field of safety, and it is very severe fire-resistant specification. VW-1 specification and level fire retardancy specification of the perpendicular combustion test (Vertical Flame Test) specified to UL1581 (Reference Standard for Electrical Wires, Cables, and Flexible Cords) etc., JIS The 60-degree inclination fire retardancy property specified to C3005 must be cleared. Furthermore, the high mechanical characteristic of 100% of elongation after fracture and 10 or more MPas of fracture tensile strength is demanded by UL, electric supply control specification, etc. also about properties other than fire retardancy.

[0006] The non halogen fire retarding material holds fire retardancy by adding the metal hydrate more than tales-doses extent to an above-mentioned resinous principle, in order to secure the above fire retardancy. However, the electric wire using the resin constituent and this which added such a metal hydrate in large quantities is remarkably lacking in weatherability, and is not applicable to the outdoors or lighting wiring. Although it had so far been used by adding carbon, having raised weatherability when using the electric wire and cable which covered the non halogen fire retarding material outdoors, various wiring of illumination system wiring etc. was performed, multiple-color-izing of an electric wire is indispensable to a case, and there was a problem of being unable to use a non halogen electric wire for such a field.

[0007] The advanced fire retardancy which this invention solves these problems and is required of insulated wire, and the outstanding thermal resistance, Have weatherability and a mechanical characteristic, can color it the color of arbitration, and electrical properties, such as electric insulation, are held. It aims at offering the insulated wire which uses as a cladding material the insulating resin constituent which maintains oilproof and does not have problems, such as elution of the heavy metal compound by the reclamation at the time of abandonment, or phosphorus compounds, and generating of a lot of smoke by incineration and corrosive gas, and this constituent.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons need to process by the silanizing agent of cross-linking as a metal hydrate, as a result of inquiring wholeheartedly -- a \*\*\*\*\* hydrate -- using it -- a HINDATO phenol system anti-oxidant, a thioether anti-oxidant, a benzophenone system and/or an ultraviolet ray absorbent, and HINDATO amine system light stabilizer -- specific \*\*\*\*\* -- it found out that the insulated wire which uses as a cladding material the non halogen insulation resin constituent which was excellent in weatherability and thermal resistance with things, and this constituent could be obtained. This invention comes to be completed based on this knowledge.

[0009] Namely, this invention receives the (resinous principle A) 100 mass section which uses (1) polyolefin resin and/or an ethylene system copolymer as a principal component. The metal hydrate 60 by which surface treatment was carried out by the silane coupling agent of cross-linking - the 300 mass sections are contained. Furthermore, the HINDATO phenol

[Formula 2]



[0012] (2) An insulating resin constituent given in (1) term to which said ethylene system copolymer is characterized by the ethylene system copolymer of the acid content 20 - 45 mass % being a principal component, (3) Insulated wire characterized by covering an insulating resin constituent given in (1) - (2) term around a conductor and/or an optical fiber, And the insulating resin constituent given in a (4) (1) - (2) term is covered around a conductor and/or an optical fiber, and the insulated wire characterized by constructing the bridge over this covering section resin constituent is offered.

[0014] However, in this weatherproof formula, there is no effectiveness in 60 mass % case, and an above-mentioned metal hydrate will be deteriorated. The finishing agent of a polymer metallurgy group hydrate deteriorates by light, such as ultraviolet rays, a defect produces this between a metal hydrate and a polymer, and this becomes the fall of elongation, and the cause of a stress crack.

[0016]

(A-1) As polyolefin resin polyolefin resin, polypropylene resin, ethylene-alpha olefin resin, polyethylene, etc. are mentioned. As a polypropylene resin which can be used for this

invention, gay polypropylene, an ethylene propylene random copolymer, an ethylene propylene block copolymer, the copolymer of a propylene and other alpha olefins (for example, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, etc.) of a small amount of, etc. are mentioned. The number of these polypropylene regins one, and two or more kinds can use them, mixing.

[0018] Ethylene and an alpha olefin copolymer are copolymers of ethylene and the alpha olefin of carbon numbers 3-12 preferably, and a propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, etc. are mentioned as an example of an alpha olefin.

[0019] As ethylene and an alpha olefin copolymer, there are LLDPE (straight chain-like low density polyethylene), LDPE (low density polyethylene), VLDPE (super-low density polyethylene), EPR and EBR, ethylene, an alpha olefin copolymer that were compounded under single site catalyst existence, etc. Also in this, the ethylene and the alpha olefin copolymer compounded under single site catalyst existence are desirable.

[0020] As the process, the well-known approach indicated by JP,6-306121,A, the Patent Publication Heisei No. 500622 [ seven to ] official report, etc. can be used for the ethylene and the alpha olefin copolymer compounded under existence of the single site catalyst in this invention. A single site catalyst has the single polymerization active spot, and it has high polymerization activity, and is also called the metallocene catalyst and the Kaminsky catalyst, and the ethylene and the alpha olefin copolymer compounded using this catalyst have the description that molecular weight distribution and presentation distribution are narrow. Since the ethylene and the alpha olefin copolymer compounded under such single site catalyst existence had high tensile strength, tearing strength, impact strength, etc., when it uses a metal hydrate for the non halogen fire retarding material (covering material of wiring material) with which it needs to be high-filled up, there is an advantage that the fall of the mechanical characteristic by the metal hydrate with which it high-filled up can be made small.

[0021] As the ethylene and an alpha olefin copolymer compounded under existence of the single site catalyst used in this invention, Kamiichi of the "kernel" (trade name) is carried out [ Dow Chemical to "AFFINITY" and "ENGAGE" (trade name) ] for Exxon Chemical to "EXACT" (trade name) from Japan Polychem.

[0022] (A-2) An ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), an ethylene-methacrylic-acid copolymer, an ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA), an ethylene-methacrylate copolymer (EMA), etc. are specifically as an ethylene system copolymer which can be used for ethylene system copolymer this invention mentioned. These may use one sort independently, or may mix and use two or more sorts. Moreover, it is desirable to use an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) from the point which raises fire retardancy and weatherability in an ethylene system copolymer.

[0023] When especially an acid content used the ethylene system copolymer of 20 - 45 mass %, improvement in weatherability was checked. If it is exposed to light for a long period of time where stress is added when the ethylene copolymer and polyolefin resin of under acid content 20 mass % are used, it will become easy to generate a crack into an ingredient, but when the ethylene system copolymer of the acid content 20 - 45 mass % is used, generating of this crack is suppressed sharply. desirable -- the acid content of an ethylene system copolymer -- 22 to 42 mass % -- further -- desirable -- 25 to 40 mass % -- it is 28 to 35 mass % still more preferably.

[0024] In addition, resin and the rubber components which denaturalized with the anhydrous carboxylic acid other than polyolefin resin and an ethylene system copolymer for grant on the strength, fire-resistant grant, flexibility grant, etc., such as polyolefin resin, a styrene system elastomer, and acrylic rubber, can be added as a resinous principle.

[0025] (B) Blend the metal hydrate (B) of the specified quantity with said thermoplastics constituent (A) in metal hydrate this invention for the purpose of giving fire retardancy to a resin constituent and wiring material.

[0026] independent [ in the compound which has a hydroxyl group or water of crystallization such as an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, hydration aluminum silicate, a hydration magnesium silicate, basic magnesium carbonate, and a hydrotalcite, for example ] as a metal hydrate used in this invention, although especially limitation is not carried out -- or two or more sorts can be used, combining. As a metal hydrate, a magnesium hydroxide is desirable, and commercial items, such as "Kuisma 5 series" (a trade name, consonance chemistry company make), are desirable as such a thing, for example.

[0027] process the metal hydrate used for this invention by the silane coupling agent of cross-linking -- a \*\*\*\*\* hydrate must be used. Here, it means the end group of silane coupling agents, such as an amino group, a vinyl group, and an epoxy group, reacting with a metal hydrate that a silane coupling agent is cross-linking, making a metal hydrate front face carry out adhesion association of the silane coupling agent, and getting. In addition, what has reactant double bonds, such as an acrylic radical and an methacrylic radical, is included in a vinyl group here. The silane coupling agent which has at the end the silane coupling agent, epoxy group and sulfhydryl group which have double association of a vinyl group, an acrylic, an methacrylic radical, etc., etc. at the end as a silane coupling agent of cross-linking, and an amino group is mentioned. These silane coupling agent and other silane coupling agents may be made to use together, and two or more sorts of silane coupling agents which have these vinyl groups, an epoxy group, a sulfhydryl group, or an amino group at the end may be used together. Moreover, these silane coupling agents and finishing agents of aliphatic series, such as stearic acid, may be used together.

[0028] As an example of the silane coupling agent which has this vinyl group, an epoxy group, a sulfhydryl group, or an amino group at the end Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, glycidoxy propyltrimethoxysilane, Glycidoxy propyltriethoxysilane, glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, Methacryloxy propyl trimethoxysilane, methacryloxypropyl triethoxysilane, Methacryloxy propyl methyl dimethoxysilane, mercapto propyltrimethoxysilane, Mercapto propyl triethoxysilane, aminopropyl triethoxysilane, Aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl TORIPURO pill trimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl TORIPURO pill methyl dimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0029] To process a metal hydrate by the silane coupling agent, it is required to carry out by blending a silane coupling agent to a metal hydrate beforehand. Although sufficient amount to carry out surface treatment is applied suitably, 0.2 - 2 mass % of a silane coupling agent is specifically desirable at this time, to a metal hydrate. An undiluted solution is sufficient as a silane coupling agent, and it may use what was diluted with the solvent.

[0030] when the metal hydrate processed by the silane coupling agent of cross-linking is used as a flame retarder, process only by stearic acid or oleic acid -- as compared with the case where a \*\*\*\*\* hydrate is used, improvement in weatherability was checked by leaps and bounds. Although not clarified about the process of this amelioration, the metal hydrate which used the silane coupling agent of cross-linking is combinable with a polymer through a silane coupling agent. When association of a silane coupling agent and a polymer receives damage by light, such as ultraviolet rays, a HINDATO phenol system anti-oxidant and HINDATO amine light stabilizer carry out the trap of the radical and the thioether system anti-oxidant. further shown by the formula (1) restores, in the condition that stress started the resinous principle, it is hard to generate a crack, and it is assumed that it is hard to produce the fall of elongation.

[0031] on the other hand, surface-treatment-do by stearic acid, oleic acid, or the metal hydrate of non-cross-linking -- since association with a polymer has not arisen, when a polymer and a finishing agent deteriorate with light, such as ultraviolet rays, a defect generates a \*\*\*\*\* hydrate between a polymer and a metal hydrate. It is imperfect in order not to have association of a polymer and a metal hydrate, although this defect is restored by the same

natural technique. Therefore, it is thought that a crack arises in the resin constituent exposed to light for a long period of time where stress is added, or the fall of elongation arises.

[0032] A thioether system anti-oxidant, and the benzophenone system and/or benzotriazol system ultraviolet ray absorbent which are furthermore shown by the formula (1) are disassembled by the basicity of a metal hydrate, or adsorption is carried out to a metal hydrate. Since a metal hydrate will have a polymer and joint structure by using the metal hydrate processed by the cross-linking silane coupling agent, it is thought that adsorption and decomposition of the thioether system anti-oxidant shown by the above formulas (1), or a benzophenone system and/or a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent can be suppressed.

[0033] process by the cross-linking silane coupling agent -- surface-treatment-do by the silane coupling agent of for example, non-cross-linking as a part of \*\*\*\*\* hydrate -- process with a \*\*\*\*\* hydrate, a fatty acid, etc. -- although a \*\*\*\*\* hydrate and a non-processed metal hydrate can be used, many must be held down to 1/3 or less [ in a metal hydrate ].

[0034] the amount of a metal hydrate -- the resin 100 mass section -- receiving -- the 60 mass sections - 300 mass section -- desirable -- the 70 - 250 mass section -- it is the 70 - 200 mass section still more preferably. If there is less this than 60 mass sections, a problem will arise in fire retardancy, and if [ than the 300 mass sections ] more, it not only becomes scarce, but weatherability will fall to dynamic reinforcement remarkably. Therefore, in order to hold weatherability, below the 250 mass sections of an upper limit are desirable, and it is still more desirable. [ of below the 200 mass sections ]

[0035] (C) As an example of the HINDATO phenol anti-oxidant used for HINDATO phenol anti-oxidant this invention Pentaerythrityl-tetrakis (3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), A 1,6-hexanediol-screw (3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), 2, 4-screw - (n-octylthio) -6 -(4-hydroxy - 3, 5-G t-butylanilino)- 1,3,5-triazine, a 2 and 2-thio-diethylene-screw (3- (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl propionate) --) Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 1 and 3, 5-trimethyl -2, 4, and 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene etc. is mentioned.

[0036] usually -- although the amount of the HINDATO phenol anti-oxidant used is below the 0.5 mass section to the resinous principle 100 mass section -- the resin constituent of this invention -- the inside of the resinous principle 100 mass section -- at least -- 1 mass section -- more than the 1.5 mass section is still more preferably desirable more than the 1.3 mass section preferably.

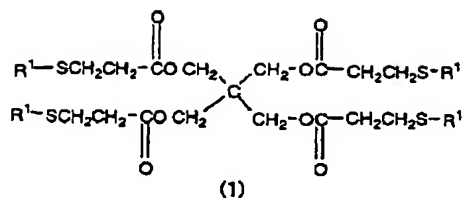
[0037] Moreover, the amount of a HINDATO phenol anti-oxidant must be below 8 mass sections to the resinous principle 100 mass section. When [ than 8 mass sections ] more, it is because not only reinforcement falls remarkably, but the effectiveness of applying an amount is almost lost.

[0038] This HINDATO phenol anti-oxidant has the work which it not only holds the thermal resistance of this resin constituent, but carries out the trap of the radical which deteriorated by light. The trap of the radical produced by degradation by the light between the metal hydrate furthermore combined by the silane coupling agent and a polymer can be carried out, and a fall and stress crack of the elongation of the resin constituent after suppressing the defect between a polymer and a metal hydrate and hitting with light, such as ultraviolet rays, by restoring this can be stopped.

[0039] (D) The thioether system anti-oxidant used for thioether system anti-oxidant this invention is shown by the following formula (1).

[0040]

[Formula 3]



[0041] the inside of a formula (1), and R1 -- an alkyl group -- the thing of carbon numbers 1-30 is expressed preferably.

[0042] although 0.3 mass section extent use of the thioether anti-oxidant shown by the formula (1) is usually carried out to a resin constituent -- this invention -- setting -- at least 0.6 - 8 mass sections -- desirable -- 1.0 - 6 mass section -- 1.5-4 mass section use is carried out still more preferably.

[0043] Weatherability's thermal resistance not only improves by leaps and bounds, but improves by leaps and bounds by adding this thioether system anti-oxidant more than the 0.6 mass section. Fast effectiveness is seen by using together especially with HINDATO amine light stabilizer. When the ethylene system copolymer more than acid content 20 mass % is especially used as a resinous principle, as for this thioether system anti-oxidant, fast effectiveness is seen about weatherproof maintenance. Although it is thought that the ester section tends to deteriorate by light, such as ultraviolet rays, in the case of an ethylene system copolymer although there is nothing if clear about this process, it is thought that it is for a thioether system anti-oxidant to restore this degradation.

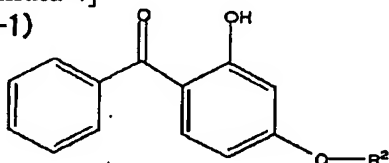
[0044] This thioether system anti-oxidant is limited to below 8 mass %. If not much many this is added, bleeding not only arises, but weatherability will fall conversely.

[0045] (E) As an example of the benzophenone system ultraviolet ray absorbent used for a benzophenone system or benzotriazol ultraviolet ray absorbent this invention, the thing of 2, 4-dihydroxy benzophenone, bis(5-BENZORU-4-hydroxy-2-methoxypheny) methane, 2, 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, etc. and the following type is mentioned.

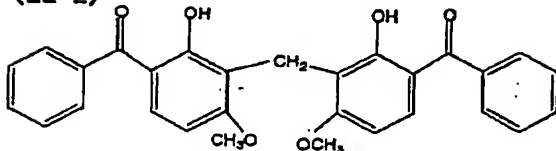
[0046]

[Formula 4]

(Ea-1)



(Ea-2)



[0047] the inside of a formula (Ea-1), and R2 -- an alkyl group -- the thing of carbon numbers 1-20 is expressed preferably. As an example of the compound of a formula (Ea-1), a 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone, a 2-hydroxy-4-n-dodecyloxy benzophenone, etc. are mentioned.

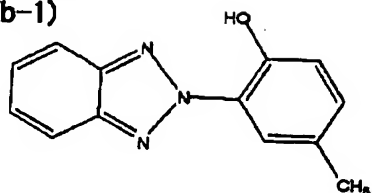
[0048] moreover, as an example of the benzotriazol ultraviolet ray absorbent used for this invention 2-(2'-hydroxy-3', 5'-bis(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl)- Benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3', 5' - G t-butyl -5'-methylphenyl) benzotriazol, The thing of 2-(2'-hydroxy-3', 5'-G t-amyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-t-octyl phenyl) benzotriazol, or the following type is mentioned.



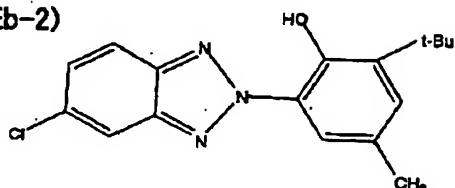
[0049]

[Formula 5]

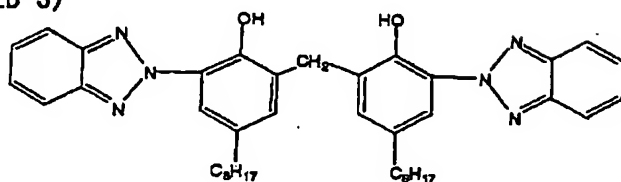
(Eb-1)



(Eb-2)



(Eb-3)



[0050] As for these ultraviolet ray absorbents, decomposition is caused by the basicity of a metal hydrate, and the basicity of HINDATO amine system light stabilizer. Decomposition becomes intense when a magnesium hydroxide is used in large quantities especially as a metal hydrate. Since this basicity is suppressed and disassembly of a benzophenone system or a benzotriazol ultraviolet ray absorbent can be suppressed by using the ethylene system copolymer more than acid content 20 mass % as a resinous principle as a resin constituent, it becomes possible to improve weatherability sharply.

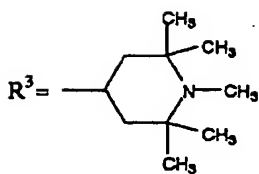
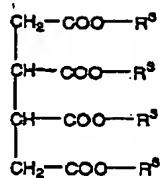
[0051] this benzophenone system and/or a benzotriazol ultraviolet ray absorbent -- 0.4 - 8 mass section -- desirable -- 0.8 - 6 mass section -- further -- desirable -- 1.2 - 5 mass section -- it is 1.5 - 5 mass section still more preferably. If fewer than the 0.4 mass section, it is almost substantially ineffective, and if [ than 8 mass sections ] more, not only dynamic reinforcement falls, but thermal resistance will fall. It is more desirable to add a benzophenone system and a benzotriazol ultraviolet ray absorbent more than the 0.8 mass sections by the metal hydrate supposing decomposition.

[0052] (F) As an example of the HINDATO amine light stabilizer used for HINDATO amine system light stabilizer this invention Succinate dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object, Pori () () [ 6-] (1,1,3,3-tetramethylbutyl) Amino - 1 Three, The thing of 5-triazine -2, 4-diyl (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) (imino) hexamethylene (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) (imino), or the following type is mentioned.

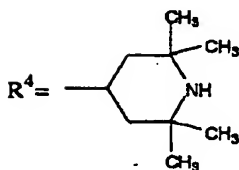
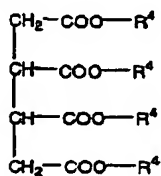
[0053]

[Formula 6]

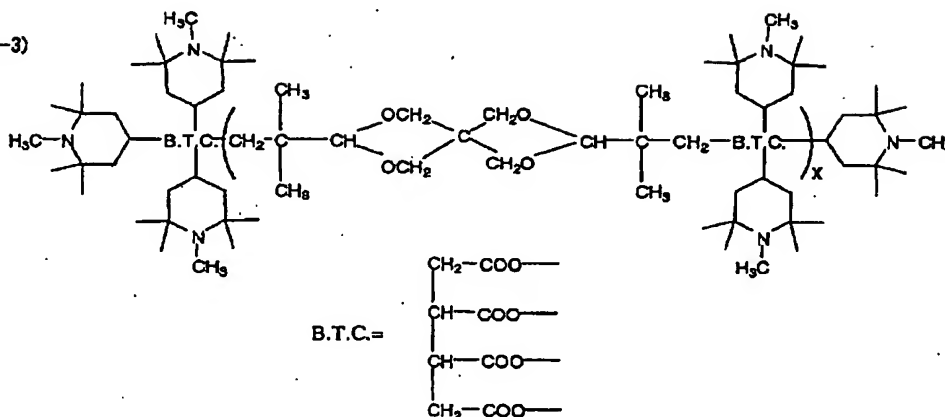
(F-1)



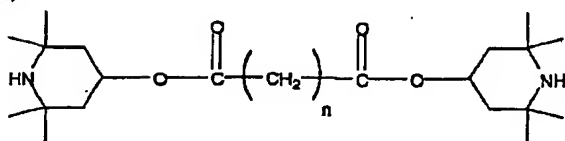
(F-2)



(F-3)



(F-4)



[0054] x express one or more integers among a formula (F-3). the inside of a formula (F-4), and n -- one or more integers -- 1-20 are expressed preferably. As an example of the compound of a formula (F-4), bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate etc. is mentioned.

[0055] This HINDATO amine system light stabilizer has the operation to restore, when association of the metal hydrate through a silane coupling agent and a polymer is cut with light, such as ultraviolet rays. Big effectiveness is in restoration of this association [ / especially near the resin front face ]. Furthermore by using together with the thioether system anti-oxidant shown by the formula (1), HINDATO amine system light stabilizer not only shows fast weatherability, but becomes possible [ stopping the pinking by the thioether system anti-oxidant ]. If there are few these amounts than the 0.8 mass section, weatherability will fall remarkably, and if 5 mass sections are exceeded, an aging property will fall remarkably.

[0056] At least one sort chosen from stannic-acid zinc, hydroxy stannic-acid zinc, and boric-acid zinc if needed can be blended with the insulating resin constituent of this invention, and fire retardancy can be improved further. By using these compounds, the rate of the husks formation at the time of combustion increases, and husks formation becomes firmer. A thing 5

micrometers or less has desirable mean particle diameter, and the stannic-acid zinc, hydroxy stannic-acid zinc, and boric-acid zinc which can be used for this invention have a still more desirable thing 3 micrometers or less.

[0057] As an example of the boric-acid zinc which can be used by this invention, there are ARUKANEKKUSU FRC-500 ( $2\text{ZnO}/3\text{B}\cdot 2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ), FRC-600 (all are a trade name and the Mizusawa chemistry company make), etc. Moreover, as an example of stannic-acid zinc ( $\text{ZnSnO}_3$ ) and hydroxy stannic-acid zinc ( $\text{ZnSn}_6(\text{OH})$ ), there are ARUKANEKKUSU ZS, ARUKANEKKUSU ZHS (all are a trade name and the Mizusawa chemistry company make), etc.

[0058] In an electric wire and a cable, various kinds of additives currently generally used, for example, metal deactivator, a fire-resistant (\*\*) agent, a bulking agent, lubricant, etc. can be suitably blended with the insulating resin constituent of this invention in the range which does not spoil the purpose of this invention.

[0059] As an example of metal deactivator, they are N, an N'-bis(3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl) hydrazine, and 3-(N-SARICHI roil) amino. - 1, 2, 4-triazole, 2, a 2'-oxamide-screw (ethyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), etc. are mentioned.

[0060] As a fire-resistant (\*\*) agent and a bulking agent, carbon, clay, a zinc oxide, tin oxide, titanium oxide, magnesium oxide, molybdenum oxide, an antimony trioxide, a silicone compound, a quartz, talc, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, white carbon, etc. are raised.

[0061] The ester system lubricant which a hydrocarbon system, a fatty-acid system, a fatty-acid amide system, an ester system, an alcoholic system, a metal soap system, etc. are raised, and shows internal slippage and external slippage, such as Wax E and Wax OP (all are a trade name and a product made from Hoechst), as lubricant to coincidence especially is desirable.

[0062] With kneading equipments usually used, such as a 2 shaft kneading extruder, a Banbury mixer, a kneader, and a roll, melting kneading of the insulating resin constituent of this invention can be carried out, and it can obtain each above-mentioned component.

[0063] Next, the insulated wire of this invention is explained. the electric wire of this invention, a cable, an optical cable, and an optical code should extrusion-covering-do the insulating resin constituent of this invention covered with the bridge formation object of the insulating resin constituent of above-mentioned this invention by the outside of a conductor and an optical fiber to a conductor or the perimeter of an optical fiber using the usual extruding press machine for electric-wire manufacture -- \*\*.

[0064] In order to combine a silane coupling agent and a polymer, while constructing a bridge after that and constructing a bridge over resin constituent creation time in some resin with a kneader or a Banbury mixer, a polymer and a metal hydrate may be combined through a silane cup agent.

[0065] There is no approach of bridge formation after covering, and it can perform especially a limit with an electron ray cross-linking method or a chemistry cross-linking method. When carrying out with an electron ray cross-linking method, 1 - 30Mrad is suitable for the dosage of an electron ray, and in order to construct a bridge efficiently, polyfunctional compounds, such as allyl compound system compounds, such as methacrylate system compounds, such as trimethylolpropane triacrylate, and a triaryl SHIANU rate, a maleimide system compound, and a divinyl system compound, may be blended as a bridge formation assistant.

[0066] In the case of a chemistry cross-linking method, organic peroxide, such as a hydroperoxide, dialkyl peroxide, diacyl peroxide, peroxy ester, ketone peroxy ester, and ketone peroxide, is blended with a resin constituent as a cross linking agent, and it constructs a bridge by heat-treatment after extrusion-molding covering.

[0067] the conductor of the insulated wire of this invention -- especially a limit has neither a path nor the quality of the material of a conductor, and it is suitably set according to an application. Although especially a limit does not have the thickness of the enveloping layer of

the insulating resin constituent formed in the surroundings of a conductor, either, 0.15-1mm is desirable. Moreover, an insulating layer may be multilayer structure and it may have an interlayer etc. other than the enveloping layer formed with the insulating resin constituent of this invention.

[0068]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these.

[0069] First, the dryblend of each component shown in a table was carried out at the room temperature, melting kneading was carried out using the Banbury mixer, and each insulating resin constituent was manufactured. next, the extrusion covering equipment for electric-wire manufacture -- using -- a conductor (conductor tinning annealed copper stranded-wire configuration of 1.14mm of diameters  $\phi$  : 30/0.18mm $\phi$ ) -- upwards, the insulating resin constituent which carried out melting kneading beforehand was covered with the extrusion process upwards, and each insulated wire was manufactured. The outer diameter was set to 2.74mm (thickness of 0.86mm of an enveloping layer), and constructed the bridge by carrying out electron beam irradiation by 10Mrad after covering.

[0070] In addition, each component shown in Tables 1-3 used the following.

(01) Ethylene-vinylacetate copolymer VA content 33 mass %EV-180 (a trade name, product made from Mitsui DEYUPOMPORIKEMIKARU)

(02) Ethylene-ethyl acrylate copolymer EA content 25 mass %A-714 (a trade name, product made from Mitsui DEYUPOMPORIKEMIKARU)

(03) Ethylene-vinylacetate copolymer VA content 17 mass %V-527-4 (a trade name, product made from Mitsui DEYUPOMPORIKEMIKARU)

(04) Ethylene-alpha olefine copolymer consistency 0.905 YUMERITTO 0540F (a trade name, Ube Industries make)

[0071] (05) Styrene system elastomer SEPS4077 (a trade name, Kuraray make)

(06) Rubber system softener Diana process oil PW-90 (a trade name, product made from shell)

(07) Maleic-acid denaturation PE ADOMA XE070 (a trade name, Mitsui Chemicals make)

(08) Non-treated water magnesium-oxide KISUMA 5 (a trade name, consonance chemistry company make)

(09) Silane coupling agent surface treatment magnesium-hydroxide KISUMA 5LH which has a vinyl group at the end (a trade name, consonance chemistry company make)

(10) Stearic acid treated water magnesium-oxide KISUMA5A (a trade name, consonance chemistry company make)

[0072] (11) Silane coupling agent TSL8370 (a trade name, Toshiba Silicone make) which has a vinyl group (acrylic radical) at the end

(12) Silane coupling agent TSL8350 (a trade name, Toshiba Silicone make) which has an epoxy group at the end

(13) HINDATO phenol system anti-oxidant IRUGA NOx 1010 (a trade name, Ciba-Geigy make)

(14) Thioether system anti-oxidant ADEKA stub AO-412S (a trade name, product made from the Asahi electrification)

[0073] (15) Benzophenone system ultraviolet ray absorbent ADEKA stub 1413 (a trade name, product made from the Asahi electrification)

(16) Benzotriazol system ultraviolet ray absorbent ADEKA stub LA-36 (a trade name, product made from the Asahi electrification)

(17) HINDATO amine light stabilizer ADEKA stub LA 52 (a trade name, product made from the Asahi electrification)

(18) TMPTM (trimethylolpropanetrimethacrylate).

OGUMONTO T-200 (a trade name, new Nakamura chemistry company make)

(19) Calcium stearate (Nippon Oil & Fats make)

[0074] The following trials were performed about each obtained insulated wire. The result was shown in Tables 1-3.

1) Elongation, the elongation (%) of tensile strength each insulated wire, and the tensile strength (MPa) of an enveloping layer were measured the condition for 20mm and speed-of-testing [ of 200mm ]/between the marked lines. The demand characteristics of elongation and tensile strength are 10 or more MPas 100% or more respectively.

2) For 160-degree C 30 heat-resistant days, after performing heat-treatment, the elongation (%) of the enveloping layer of each insulated wire and the tensile strength (MPa) of an enveloping layer were measured the condition for 20mm and speed-of-testing [ of 200mm ]/between the marked lines. 65% or more of elongation remaining rates and 70% or more of tensile strength remaining rates are success.

[0075] 3) Weatherproof weatherability irradiated 300hr using the SUV-1 (product made from great Japan plastics) super UV circuit tester. 45% or more of elongation remaining rates and 50% or more of tensile strength remaining rates are success. Moreover, the sample twisted around the diameter of self was created, and it measured whether there would be any crack after an exposure. What the crack has not produced was made into O and what was produced was made into x. 4) It was left for ten days in bleeding 30 degree-C Shimo, and bleeding was checked. That to which O and bleeding are intense and neither a thing without bleeding nor a satisfactory thing is made as for use was made into x.

[0076]

[Table 1]

実施例	1	2	3	4	5	6	7
エチレン酢酸ビニル共重合体	90				90	90	90
エチレンアクリレート共重合体		90					
エチレン酢酸ビニル共重合体			90				
エチレンα-クロロアクリル共重合体				90			
アクリル系エラストマー							
ゴム軟化材							
マリン酸変性PE	10	10	10	10	10	10	10
無処理水酸化マグネシア							
シランカップリング剤処理水酸化マグネシア	130	130	130	130	130	130	130
スチレン酸処理水酸化マグネシア							
末端ビニル基含有シランカップリング剤							
末端エポキシ基含有シランカップリング剤							
ビニール系抗酸化剤	2	2	2	2	2	2	2
フェニル系抗酸化剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1	6.5	1.5
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤	2	2	2	2	2	2	0.5
ベンゾトリアジン系紫外線吸収剤							
ビニールトリアジン系光安定剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMP TM	1	1	1	1	1	1	1
スチレン酸処理	1	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	280	240	190	280	250	350	280
抗張力 (MPa)	13.5	15.3	17.2	17.8	14.1	10.5	14.0
耐熱性							
伸び残率 (%)	85	72	68	67	80	83	85
抗張力残率 (%)	114	112	110	103	108	108	113
耐候性							
伸び残率 (%)	65	58	50	47	54	54	52
抗張力残率 (%)	85	84	82	75	82	89	82
クラック	○	○	○	○	○	○	○
ブリード	○	○	○	○	○	○	○

[0077]

[Table 2]

実施例	8	9	10	11	12	13	14
エチレン酢酸ビニル共重合体	90	90	90	90	90	90	60
エチレンアクリレート共重合体							
エチレン酢酸ビニル共重合体							
エチレンα-メタクリル共重合体							
スチレン系エラストマー							25
ゴム軟化材							5
マレイン酸変性PE	10	10	10	10	10	10	10
無処理水酸化マグネシア					130		
シランカップリング剤処理水酸化マグネシア	130	130	130	100		130	130
スチレン酸処理水酸化マグネシア				30			
末端ビニル基含有シランカップリング剤					1.0		
末端エポキシ基含有シランカップリング剤					0.3		
ヒンダード系抗酸化剤	2	2	2	2	2	6	2
フェニル系抗酸化剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤	7		2	2	2	2	2
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤		2					
ヒンダード系光安定剤	1.5	1.5	4	1.5	1.5	1.5	1.5
TMP/TM	1	1	1	1	1	1	1
スチレン酸マグネシア	1	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	340	260	290	350	220	370	250
抗張力 (MPa)	10.1	12.8	10.6	10.8	12.5	10.2	13.2
耐熱性							
伸び残率 (%)	78	85	78	72	83	82	86
抗張力残率 (%)	109	115	119	118	116	114	112
耐候性							
伸び残率 (%)	54	62	50	50	59	63	62
抗張力残率 (%)	83	86	78	80	82	85	85
クラック	○	○	○	○	○	○	○
ブリード	○	○	○	○	○	○	○

[0078]

[Table 3]

比較例	1	2	3	4	5	6
エチレン酢酸ビニル共重合体	90		90	90	90	90
エチレンアクリレート共重合体						
エチレン酢酸ビニル共重合体						
エチレンα-メタクリル共重合体		90				
スチレン系エラストマー						
ゴム軟化材						
マレイン酸変性PE	10	10	10	10	10	10
無処理水酸化マグネシア						
シランカップリング剤処理水酸化マグネシア			130	130	130	130
スチレン酸処理水酸化マグネシア	130	130				
末端ビニル基含有シランカップリング剤						
末端エポキシ基含有シランカップリング剤						
ヒンダード系抗酸化剤	2	2	2	0.5	2	2
フェニル系抗酸化剤	1.5	1	0.4	1	1	10
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤	2	1	1	1	0.2	2
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤						
ヒンダード系光安定剤	1.5	1	1	1	0.2	1
TMP/TM	2	2	1	1	1	1
スチレン酸マグネシア	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	340	380	280	260	240	380
抗張力 (MPa)	11.2	14.8	13.8	13.2	13.4	10.1
耐熱性						
伸び残率 (%)	72	60	58	60	82	82
抗張力残率 (%)	98	88	92	102	112	113
耐候性						
伸び残率 (%)	41	38	39	39	44	59
抗張力残率 (%)	72	75	72	73	75	86
クラック	○	×	○	○	○	○
ブリード	○	○	○	○	○	×

[0079] Since silane coupling processing of the metal hydrate was not carried out, in the examples 1 and 2 of a comparison, the fall of elongation and generating of a crack were accepted, so that clearly from the result shown in Tables 1-3. In the example 3 of a comparison, since there were too few amounts of a thioether system anti-oxidant, elongation fell. In the example 4 of a comparison, since there were too few amounts of a HINDATO system anti-oxidant, elongation fell. In the example 5 of a comparison, since there were too

few amounts of a benzophenone system ultraviolet ray absorbent and amounts of HINDATO amine system light stabilizer, elongation fell by optical exposure. In the example 6 of a comparison, since there were too many amounts of a thioether system anti-oxidant, bleeding arose and weatherability also fell. On the other hand, in the examples 1-14 of this invention, in all test evaluations, it is good, and the insulating resin constituent and insulated wire which have the target military requirement were obtained.

[0080]

[Effect of the Invention] According to this invention, it has the advanced fire retardancy required of insulated wire, the outstanding thermal resistance, weatherability, and a mechanical characteristic, and can be colored the color of arbitration, electrical properties, such as electric insulation, can be held, and the insulating resin constituent which maintained oilproof can be offered. Moreover, the insulated wire which has the outstanding thermal resistance without problems, such as elution of the heavy metal compound by the reclamation at the time of abandonment or phosphorus compounds and generating of a lot of smoke by incineration and corrosive gas, and weatherability can be offered by using this constituent as a cladding material.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-82172

(P2003-82172A)

(43)公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 L 23/00	Z A B	C 0 8 L 23/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	5 G 3 0 3
		9/06	5 G 3 0 5
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A 5 G 3 1 5
		3/44	F
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-280777(P2001-280777)

(22)出願日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(71)出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 西口 雅己

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(72)発明者 山田 仁

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(74)代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

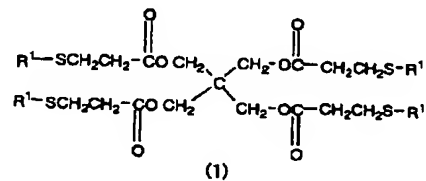
(54)【発明の名称】 耐熱性・耐候性に優れた絶縁樹脂組成物および絶縁電線

## (57)【要約】

【課題】 絶縁電線に要求される高度の難燃性と優れた耐熱性、耐候性を有する絶縁樹脂組成物及びこの組成物を被覆材とする絶縁電線を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂及び／又はエチレン系共重合体を主成分とする樹脂成分(A)100質量部に対して、架橋性のシランカップリング剤で表面処理された金属水和物60～300質量部を含有し、さらに、ヒンダードフェノール系抗酸化剤1～8質量部、下記式(1)の構造で示されるチオエーテル系抗酸化剤0.6～8質量部、ベンゾフェノン系及び／又はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤0.4～8質量部、及びヒンダードアミン系光安定剤0.8～5質量部を含有する絶縁樹脂組成物。

【化1】

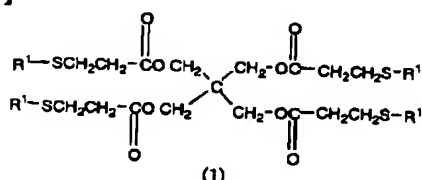
(式(1)中、R<sup>1</sup>は、アルキル基を表わす。)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン樹脂及び／又はエチレン系共重合体を主成分とする樹脂成分(A)100質量部に対して、架橋性のシランカップリング剤で表面処理された金属水和物60～300質量部を含有し、さらに、ヒンダートフェノール系抗酸化剤1～8質量部、下記式(1)の構造で示されるチオエーテル系抗酸化剤0.6～8質量部、ベンゾフェノン系及び／又はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤0.4～8質量部、及びヒンダートアミン系光安定剤0.8～5質量部を含有することを特徴とする絶縁樹脂組成物。

## 【化1】



(式(1)中、R'は、アルキル基を表わす。)

【請求項2】 前記エチレン系共重合体が、酸含有量20～45質量%のエチレン系共重合体が主成分であることを特徴とする請求項1記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1～2記載の絶縁樹脂組成物を導体及び／又は光ファイバの周りに被覆したことを特徴とする絶縁電線。

【請求項4】 請求項1～2記載の絶縁樹脂組成物を導体及び／又は光ファイバの周りに被覆しており、該被覆部樹脂組成物が架橋されていることを特徴とする絶縁電線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、埋立、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がない絶縁樹脂組成物および電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線には、難燃性、引張特性、耐熱性など種々の特性が要求される。このため、これら絶縁電線の被覆材料として、ポリ塩化ビニル(PVC)コンパウンドや分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を配合した、エチレン系共重合体を主成分とする樹脂組成物を使用することがよく知られている。

【0003】近年、このような被覆材料を用いた絶縁電線を適切な処理をせずに廃棄した場合の種々の問題が提起されている。例えば、埋立により廃棄した場合には、被覆材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤の溶出、また焼却した場合には、多量の腐食性ガスの発生、ダイオキシンの発生などという問題が起こる。このた

め、有害な重金属やハロゲン系ガスなどの発生がないノンハロゲン難燃材料で電線を被覆する技術の検討が盛んに行われている。

【0004】従来のノンハロゲン難燃材料は、ハロゲンを含有しない難燃剤を樹脂に配合することで難燃性を発現させたものであり、このような被覆材料の難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水和物が、また、樹脂としては、ポリエチレン、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが用いられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで電子機器内に使用される電子ワイヤハーネスには、安全性の面から高い難燃性が要求されており、非常に厳しい難燃性規格UL1581(Reference Standard for Electrical Wires, Cables, and Flexible Cords)などに規定される垂直燃焼試験(Vertical Flame Test)のVW-1規格や水平難燃規格、JISC3005に規定される60度傾斜難燃特性をクリアするものでなければならない。さらに、難燃性以外の特性についても、ULや電気用品取締規格などで、破断伸び100%、破断抗張力10MPa以上という高い機械特性が要求されている。

【0006】ノンハロゲン難燃材料は上記のような難燃性を確保するために、上述の樹脂成分に対し、同量程度以上の金属水和物を加えることにより難燃性を保持している。しかしながらこのような金属水和物を大量に加えた樹脂組成物及びこれを用いた電線は著しく耐候性に乏しく、屋外や照明配線に使用することができない。これまで屋外でノンハロゲン難燃材料を被覆した電線・ケーブルを使用する際には、カーボンを加えることにより耐候性を高め使用してきたが、照明系配線等の種々の配線を行い場合においては、電線の多色化が不可欠であり、このような領域にノンハロゲン電線が使用できない等の問題があった。

【0007】本発明は、これらの問題を解決し、絶縁電線に要求される高度の難燃性と優れた耐熱性、耐候性、機械特性を有し、任意の色に着色でき、電気絶縁性などの電気特性を保持し、耐油性を維持し、かつ、廃棄時の埋立による重金属化合物やリン化合物の溶出や、焼却による多量の煙、腐食性ガスの発生などの問題のない絶縁樹脂組成物及びこの組成物を被覆材とする絶縁電線を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を行った結果、金属水和物として架橋性のシラン処理剤で処理された金属水和物を使用し、ヒンダートフェノール系抗酸化剤、チオエーテル抗酸化剤、ベンゾフェノン系及び／又は紫外線吸収剤、ヒンダートアミン系光安定

10

20

30

40

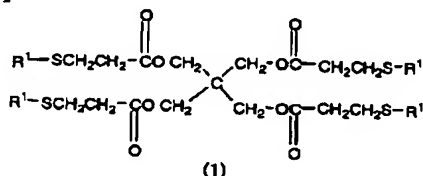
50

剤を特定量加えることにより耐候性、耐熱性に優れたノンハロゲン絶縁樹脂組成物及びこの組成物を被覆材とする絶縁電線を得られることを見出した。本発明はこの知見に基づき完成するに至ったものである。

【0009】すなわち、本発明は、(1)ポリオレフィン樹脂及び／又はエチレン系共重合体を主成分とする樹脂成分(A)100質量部に対して、架橋性のシランカップリング剤で表面処理された金属水和物60～300質量部を含有し、さらに、ヒンダートフェノール系抗酸化剤1～8質量部、下記式(1)の構造で示されるチオエーテル系抗酸化剤0.6～8質量部、ベンゾフェノン系及び／又はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤0.4～8質量部、及びヒンダートアミン系光安定剤0.8～5質量部を含有することを特徴とする絶縁樹脂組成物、

【0010】

【化2】



【0011】(式(1)中、R'は、アルキル基を表わす。)

【0012】(2)前記エチレン系共重合体が、酸含有量20～45質量%のエチレン系共重合体が主成分であることを特徴とする(1)項に記載の絶縁樹脂組成物、

(3)(1)～(2)項に記載の絶縁樹脂組成物を導体及び／又は光ファイバの周りに被覆したことを特徴とする絶縁電線、及び(4)(1)～(2)項に記載の絶縁樹脂組成物を導体及び／又は光ファイバの周りに被覆しており、該被覆部樹脂組成物が架橋されていることを特徴とする絶縁電線を提供するものである。

【0013】ポリオレフィン樹脂やエチレン系共重合体に水酸化マグネシウム等の金属水和物を60質量部以上加えてゆくと、著しく耐候性が低下する。通常耐候性処方としてはポリマー100質量部に対し、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤0.2～0.4質量部、ヒンダートアミン系光安定剤0.4質量部程度加えられる。

【0014】しかしながらこの耐候性処方では上述の金属水和物を60質量部加えた場合においては全く効果が無く、劣化してしまう。これは紫外線等の光によりポリマーや金属水和物の表面処理剤が劣化され、金属水和物とポリマー間に欠陥が生じ、これが伸びの低下やストレスクラックの原因となる。

【0015】本発明では金属水和物として架橋性のシラン処理剤で処理された金属水和物を使用し、金属水和物とポリマーをシランカップリング剤で結合させたうえで、通常老化防止剤として樹脂成分100質量部に対して0.1質量部程度使用されるヒンダートフェノール系

抗酸化剤を少なくとも1質量部以上、(1)式で示されるチオエーテル系抗酸化剤を少なくとも0.6質量部の存在下で、ベンゾフェノン系及び／又はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤0.4質量部以上、ヒンダートアミン系光安定剤0.8質量部以上加えることにより、この結合を紫外線等の光が長期間当たって劣化が生じても修復なされるため、金属水和物とポリマー間の欠陥が最小限に抑えられるため、伸びやストレスクラックが生じない。このようなプロセスでノンハロゲンコンパウンドの耐候性を大幅に向上させた。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明の絶縁樹脂組成物に含まれる成分及び機能について説明する。

【0017】(A)熱可塑性樹脂

本発明の絶縁樹脂組成物で主成分として使用される熱可塑性樹脂(A)は、ポリオレフィン樹脂及び／又はエチレン系共重合体である。

(A-1)ポリオレフィン樹脂

20 ポリオレフィン樹脂としてはポリプロピレン樹脂、エチレン-α-オレフィン樹脂、ポリエチレンなどが挙げられる。本発明に用いることのできるポリプロピレン系樹脂としては、ホモポリプロピレン、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・プロピレンブロック共重合体や、プロピレンと他の少量のα-オレフィン(例えば1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等)との共重合体等が挙げられる。これらのポリプロピレン系樹脂は1種類でも良いし、2種類以上混合して使用することができる。

30 【0018】エチレン・α-オレフィン共重合体は、好ましくは、エチレンと炭素数3～12のα-オレフィンとの共重合体であり、α-オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。

【0019】エチレン・α-オレフィン共重合体としては、LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、LDPE(低密度ポリエチレン)、VLDPE(超低密度ポリエチレン)、EPR、EBR、及びシングルサイト触媒存在下に合成されたエチレン・α-オレフィン共重合体等がある。このなかでも、シングルサイト触媒存在下に合成されたエチレン・α-オレフィン共重合体が好ましい。

40 【0020】本発明におけるシングルサイト触媒の存在下に合成されたエチレン・α-オレフィン共重合体は、その製法としては、特開平6-306121号公報や特表平7-500622号公報などに記載されている公知の方法を用いることができる。シングルサイト触媒は、重合活性点が単一であり、高い重合活性を有するものであり、メタロセン触媒、カミンスキー触媒とも呼ばれて

おり、この触媒を用いて合成したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、分子量分布と組成分布が狭いという特徴がある。このようなシングルサイト触媒存在下に合成されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、高い引張強度、引裂強度、衝撃強度などを有することから、金属水和物を高充填する必要があるノンハロゲン難燃材料

(配線材の被覆材料)に使用した場合、高充填された金属水和物による機械特性の低下を小さくすることができるという利点がある。

【0021】本発明において用いられるシングルサイト触媒の存在下に合成されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、Dow Chemical社から、「AFFINITY」  
「ENGAGE」(商品名)が、Exxon Chemical社から、「EXACT」(商品名)が、日本ポリケムから「カーネル」(商品名)が上市されている。

【0022】(A-2)エチレン系共重合体

本発明に用いることのできるエチレン系共重合体として具体的には例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-メタクリレート共重合体(EMA)などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。またエチレン系共重合体の中で難燃性や耐候性を向上させる点からは、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を使用するのが好ましい。

【0023】特に酸含有量が20~45質量%のエチレン系共重合体を使用した際に耐候性の向上が確認された。酸含有量20質量%未満のエチレン共重合体やポリオレフィン樹脂を使用した場合、ストレスの加えられた状態で長期間光にさらされると、材料にクラックが発生しやすくなるが、酸含有量20~45質量%のエチレン系共重合体を使用した場合このクラックの発生が大幅に抑えられる。好ましくはエチレン系共重合体の酸含有量は22~42質量%、さらに好ましくは25~40質量%、さらに好ましくは28~35質量%である。

【0024】その他ポリオレフィン樹脂、エチレン系共重合体の他に樹脂成分として強度付与、難燃性付与、柔軟性付与等のため、無水カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂、スチレン系エラストマー、アクリルゴム等の樹脂やゴム成分を加えることができる。

【0025】(B)金属水和物

本発明においては、樹脂組成物、配線材に難燃性を付与することを目的として、前記熱可塑性樹脂組成物(A)に所定量の金属水和物(B)を配合する。

【0026】本発明において用いられる金属水和物としては、特に限定はしないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基あるいは結晶水を有する化合物

を単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。金属水和物としては水酸化マグネシウムが好ましく、このようなものとしては、例えば、「キスマ5シリーズ」(商品名、協和化学社製)などの市販品が好ましい。

【0027】本発明に使用される金属水和物は架橋性のシランカップリング剤で処理なされた金属水和物を使用しなければならない。ここで、シランカップリング剤が架橋性であるとは、例えばアミノ基、ビニル基、エポキシ基などのシランカップリング剤の末端基が金属水和物と反応し、シランカップリング剤を金属水和物表面に付着結合させることを意味する。なおここでいうビニル基にはアクリル基やメタクリル基等の反応性二重結合を有するものも含む。架橋性のシランカップリング剤としてはビニル基やアクリル、メタクリル基等の2重結合を末端に有するシランカップリング剤や、エポキシ基やメルカプト基、アミノ基を末端に有するシランカップリング剤などが挙げられる。これらのシランカップリング剤とその他のシランカップリング剤を併用させても良いし、これらのビニル基、エポキシ基、メルカプト基またはアミノ基を末端に有するシランカップリング剤を2種以上併用しても良い。またこれらのシランカップリング剤とステアリン酸等の脂肪酸の表面処理剤を併用しても良い。

【0028】このビニル基、エポキシ基、メルカプト基またはアミノ基を末端に有するシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0029】金属水和物をシランカップリング剤で処理する場合には、予めシランカップリング剤を金属水和物に対してブレンドして行うことが必要である。このときシランカップリング剤は、表面処理するに十分な量が適宜加えられるが、具体的には金属水和物に対し0.2~2質量%が好ましい。シランカップリング剤は原液でもよいし、溶剤で希釈されたものを使用してもよい。

【0030】架橋性のシランカップリング剤で処理した金属水和物を難燃剤として使用した場合、たとえばステアリン酸やオレイン酸のみで処理なされた金属水和物を使用した場合と比較して飛躍的に耐候性の向上が確認さ

れた。この改良のプロセスについてははっきりしていないが、架橋性のシランカップリング剤を使用した金属水和物は、シランカップリング剤を介してポリマーと結合することができる。シランカップリング剤とポリマーの結合が紫外線等の光によって損傷を受けた場合、ヒンダートフェノール系抗酸化剤やヒンダートアミン光安定剤がそのラジカルをトラップし、さらに式(1)で示されるチオエーテル系抗酸化剤が修復を行うことにより、樹脂成分にストレスがかかった状態においてクラックが発生しにくく、また伸びの低下が生じにくいものと想定される。

【0031】一方ステアリン酸やオレイン酸や非架橋性の金属水和物で表面処理なされた金属水和物はポリマーとの結合が生じていないため、紫外線等の光でポリマーや表面処理剤が劣化する事により、ポリマーと金属水和物の間に欠陥が発生する。この欠陥はもちろん同様な手法で修復されるもののポリマーと金属水和物の結合が無いため不完全である。従ってストレスが加わった状態で長期間光にさらされた樹脂組成物にクラックが生じたり、伸びの低下が生じたりするものと考えられる。

【0032】さらに式(1)で示されるチオエーテル系抗酸化剤やベンゾフェノン系及び／又はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は金属水和物の塩基性によって分解されたり、金属水和物に吸着がされたりする。架橋性シランカップリング剤で処理された金属水和物を使用することにより、金属水和物がポリマーと結合構造を有することとなるため、上述のような式(1)で示されるチオエーテル系抗酸化剤やベンゾフェノン系及び／又はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の吸着や分解を抑えることができるものと考えられる。

【0033】架橋性シランカップリング剤で処理なされた金属水和物の一部として、たとえば非架橋性のシランカップリング剤で表面処理なされた金属水和物、脂肪酸等で処理なされた金属水和物、無処理の金属水和物を用いることができるが、多くとも金属水和物中の1/3以下に抑えなければならない。

【0034】金属水和物の量は樹脂100質量部に対し、60質量部～300質量部、好ましくは70～250質量部、さらに好ましくは70～200質量部である。これが60質量部より少ないと難燃性に問題が生じ、また300質量部より多いと力学的強度に乏しくなるだけでなく、耐候性が著しく低下する。したがって耐候性を保持するためには上限は、250質量部以下が好ましく、200質量部以下がさらに好ましい。

【0035】(C)ヒンダートフェノール抗酸化剤  
本発明に使用されるヒンダートフェノール抗酸化剤の具体例としては、ペンタエリスリチルテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサジオールビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェ

ニル)プロピオネート)、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオエチレンビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が挙げられる。

10 【0036】通常ヒンダートフェノール抗酸化剤の使用量は樹脂成分100質量部に対して0.5質量部以下であるが、本発明の樹脂組成物では樹脂成分100質量部中少なくとも1質量部、好ましくは1.3質量部以上、さらに好ましくは1.5質量部以上が好ましい。

【0037】またヒンダートフェノール抗酸化剤の量は樹脂成分100質量部に対し8質量部以下でなければならない。8質量部より多いと、強度が著しく低下するのみならず、量を加える効果がほとんどなくなるためである。

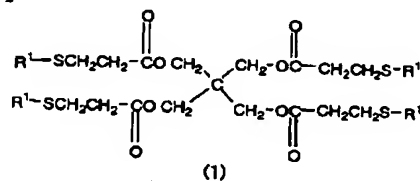
20 【0038】このヒンダートフェノール抗酸化剤は本樹脂組成物の耐熱性を保持するだけでなく、光によって劣化したラジカルをトラップする働きがある。さらにシランカップリング剤によって結合された金属水和物とポリマー間の光による劣化により生じたラジカルをトラップし、これを修復する事により、ポリマーと金属水和物間の欠陥を抑え、紫外線等の光で当たった後の樹脂組成物の伸びの低下やストレスクラックを抑えることができる。

【0039】(D)チオエーテル系抗酸化剤

30 本発明に使用されるチオエーテル系抗酸化剤は、下記式(1)で示される。

【0040】

【化3】



40 【0041】式(1)中、R<sup>1</sup>は、アルキル基、好ましくは炭素数1～30のものを表わす。

【0042】式(1)で示されるチオエーテル抗酸化剤は通常樹脂組成物に対し0.3質量部程度使用されるが、本発明においては少なくとも0.6～8質量部、好ましくは1.0～6質量部、さらに好ましくは1.5～4質量部使用される。

【0043】このチオエーテル系抗酸化剤を0.6質量部以上加えることにより耐熱性が飛躍的に向上するのみならず、耐候性も飛躍的に向上する。特にヒンダートアミン光安定剤と併用することにより飛躍的な効果が見ら

れる。特に酸含有量20質量%以上のエチレン系共重合体を樹脂成分として使用した場合、このチオエーテル系抗酸化剤は耐候性保持に関し、飛躍的な効果が見られる。このプロセスについては明らかでは無いが、エチレン系共重合体の場合エステル部が紫外線等の光により劣化されやすいと考えられるが、この劣化をチオエーテル系抗酸化剤が修復するためであると考えられる。

【0044】このチオエーテル系抗酸化剤は8質量%以下に限定される。これをあまり多く加えると、ブリードが生じるだけでなく、逆に耐候性が低下する。

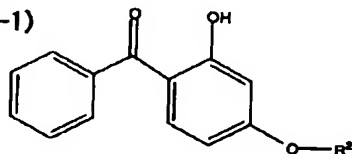
【0045】(E) ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール紫外線吸収剤

本発明に使用されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤の具体例としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン等や下記式のものが挙げられる。

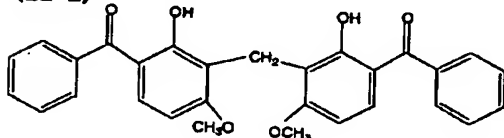
【0046】

【化4】

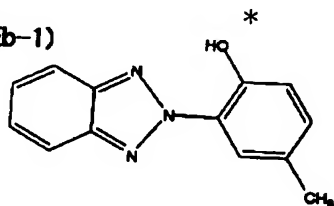
(Ea-1)



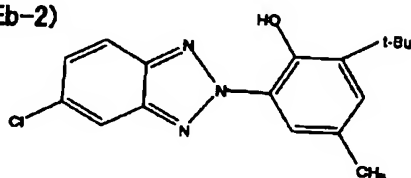
(Ea-2)



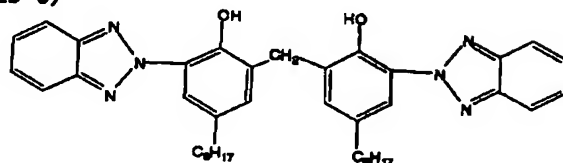
(Eb-1)



(Eb-2)



(Eb-3)



(6)

特開2003-82172

10

\*【0047】式(Ea-1)中、R²はアルキル基、好ましくは炭素数1~20のものを表わす。式(Ea-1)の化合物の具体例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0048】また本発明に使用されるベンゾトリアゾール紫外線吸収剤の具体例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールや下記式のものが挙げられる。

【0049】

【化5】

20

30

【0050】これらの紫外線吸収剤は金属水和物の塩基性やヒンダートアミン系光安定剤の塩基性により分解が引き起こされる。特に金属水和物として水酸化マグネシウムを大量に用いた場合、分解が激しくなる。樹脂組成物として酸含有量20質量%以上のエチレン系共重合体を樹脂成分として使用することにより、この塩基性が抑えられ、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール紫外線吸収剤の分解を抑えることができるため、耐候性を大幅に向上することが可能となる。

【0051】このベンゾフェノン系及び／又はベンゾトリアゾール紫外線吸収剤は0.4～8質量部、好ましくは0.8～6質量部、さらに好ましくは1.2～5質量部、さらに好ましくは1.5～5質量部である。0.4質量部より少ないと実質的に効果がほとんどなく、また8質量部より多いと力学的強度が低下するのみならず、\*

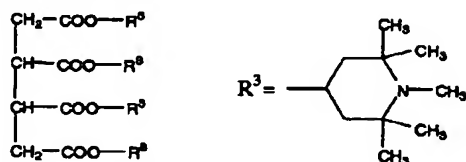
\* 耐熱性が低下する。ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール紫外線吸収剤は金属水和物により分解を想定し、0.8質量部以上加えた方が好ましい。

【0052】(F)ヒンダートアミン系光安定剤  
本発明に使用されるヒンダートアミン系光安定剤の具体例としては、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ((6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)や下記式のものが挙げられる。

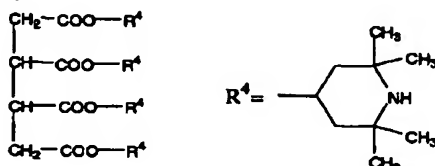
【0053】

【化6】

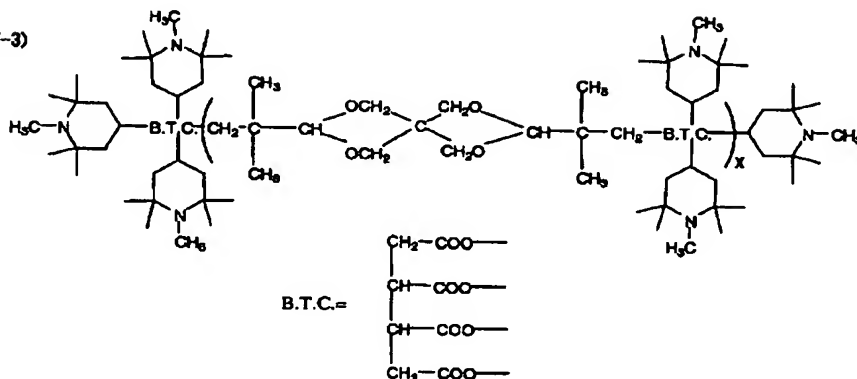
(F-1)



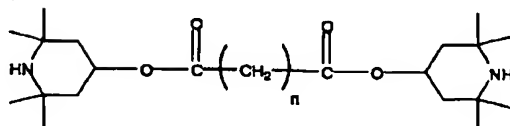
(F-2)



(F-3)



(F-4)



【0054】式(F-3)中、xは1以上の整数を表わす。式(F-4)中、nは1以上の整数、好ましくは1～20を表わす。式(F-4)の化合物の具体例としては、

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなどが挙げられる。

【0055】このヒンダートアミン系光安定剤はシラン

カップリング剤を介しての金属水和物とポリマーの結合が紫外線等の光で切断された際、修復する作用がある。特に樹脂表面近傍におけるこの結合の修復に大きな効果がある。さらにヒンダートアミン系光安定剤は式(1)で示されるチオエーテル系抗酸化剤と併用することにより、飛躍的な耐候性を示すだけでなく、チオエーテル系抗酸化剤によるピンキングを抑えることが可能となる。この量が0.8質量部より少ないと耐候性が著しく低下し、また5質量部を越えると老化特性が著しく低下する。

【0056】本発明の絶縁樹脂組成物には、必要に応じスズ酸亜鉛、ヒドロキシルスズ酸亜鉛及びホウ酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種を配合することができ、さらに難燃性を向上することができる。これらの化合物を用いることにより、燃焼時の殻形成の速度が増大し、殻形成がより強固になる。本発明に用いることができるスズ酸亜鉛、ヒドロキシルスズ酸亜鉛及びホウ酸亜鉛は、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下のものがさらに好ましい。

【0057】本発明で用いることのできるホウ酸亜鉛の具体例としては、アルカネックスFRC-500 ( $2\text{ZnO}/3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ )、FRC-600 (いずれも商品名、水澤化学社製) などがある。またスズ酸亜鉛 ( $\text{ZnSnO}_3$ )、ヒドロキシルスズ酸亜鉛 ( $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ) の具体例としては、アルカネックスZS、アルカネックスZHS (いずれも商品名、水澤化学社製) などがある。

【0058】本発明の絶縁樹脂組成物には、電線・ケーブルにおいて、一般的に使用されている各種の添加剤、例えば、金属不活性剤、難燃(助)剤、充填剤、滑剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0059】金属不活性剤の具体例としては、N, N'-ビス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2, 2'-オキサミド-ビス(エチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)などが挙げられる。

【0060】難燃(助)剤、充填剤としては、カーボン、クレー、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、三酸化アンチモン、シリコン化合物、石英、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ホワイトカーボンなどがあげられる。

【0061】滑剤としては、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石けん系などがあげられ、なかでも、ワックスE、ワックスOP (いずれも商品名、Hoechst社製) などの内部滑性と外部滑性を同時に示すエステル系滑剤が好ましい。

【0062】本発明の絶縁樹脂組成物は、上記の各成分

を、二軸混練押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど、通常用いられる混練装置で溶融混練して得ることができる。

【0063】次に本発明の絶縁電線について説明する。本発明の電線、ケーブル、光ケーブル、光コードは、導体及び光ファイバの外側に上記の本発明の絶縁樹脂組成物の架橋体により被覆されたものである、本発明の絶縁樹脂組成物を通常の電線製造用押出成形機を用いて導体や光ファイバ周囲に押出被覆される。

10 【0064】シランカップリング剤とポリマーを結合させるためその後架橋しても良いし、ニーダーやバンバリーミキサーで樹脂組成物作成時に樹脂の一部分を架橋すると共にポリマーと金属水和物をシランカップ剤を介して結合させても良い。

【0065】被覆後の架橋の方法は特に制限はなく、電子線架橋法や化学架橋法で行うことができる。電子線架橋法で行う場合、電子線の線量は $1\sim 30\text{Mrad}$ が適当であり、効率よく架橋をおこなうために、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのメタクリレート系化合物、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、マレイミド系化合物、ジビニル系化合物などの多官能性化合物を架橋助剤として配合してもよい。

【0066】化学架橋法の場合は樹脂組成物に、ヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ケトンペルオキシエステル、ケトンペルオキシドなどの有機過酸化物を架橋剤として配合し、押出成形被覆後に加熱処理により架橋をおこなう。

【0067】本発明の絶縁電線の導体径や導体の材質などは特に制限はなく、用途に応じて適宜定められる。導体の周りに形成される絶縁樹脂組成物の被覆層の肉厚も特に制限はないが、 $0.15\sim 1\text{mm}$ が好ましい。また、絶縁層が多層構造であってもよく、本発明の絶縁樹脂組成物で形成した被覆層のほかに中間層などを有するものでもよい。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40 【0069】まず、表に示す各成分を室温にてドライブレンドし、バンバリーミキサーを用いて溶融混練して、各絶縁樹脂組成物を製造した。次に、電線製造用の押出被覆装置を用いて、導体(導体径 $1.14\text{mm}\phi$ の錫メッキ軟銅撚線 構成: $30\text{本}/0.18\text{mm}\phi$ )上に、予め溶融混練した絶縁樹脂組成物を押し出し法により被覆して、各々絶縁電線を製造した。外径は $2.74\text{mm}$ (被覆層の肉厚 $0.86\text{mm}$ )とし、被覆後、 $10\text{Mrad}$ で電子線照射して架橋を行った。

【0070】なお、表1~3に示す各成分は下記のものを使用した。



- (01) エチレン-酢酸ビニル共重合体  
 VA含有量 33質量%  
 EV-180 (商品名、三井デュポンポリケミカル製)  
 (02) エチレン-エチルアクリレート共重合体  
 EA含有量 25質量%  
 A-714 (商品名、三井デュポンポリケミカル製)  
 (03) エチレン-酢酸ビニル共重合体  
 VA含有量 17質量%  
 V-527-4 (商品名、三井デュポンポリケミカル製)  
 (04) エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体  
 密度 0.905  
 ユメリット0540F (商品名、宇部興産製)  
 【0071】(05) スチレン系エラストマー  
 SEPS4077 (商品名、クラレ製)  
 (06) ゴム系軟化剤  
 ダイアナプロセスオイルPW-90 (商品名、シェル製)  
 (07) マレイン酸変性PE  
 アドマーXE070 (商品名、三井化学製)  
 (08) 無処理水酸化マグネシウム  
 キスマ5 (商品名、協和化学社製)  
 (09) 末端にビニル基を有するシランカップリング剤  
 表面処理水酸化マグネシウム  
 キスマ5LH (商品名、協和化学社製)  
 (10) ステアリン酸処理水酸化マグネシウム  
 キスマ5A (商品名、協和化学社製)  
 【0072】(11) 末端にビニル基(アクリル基)を有するシランカップリング剤  
 TSL8370 (商品名、東芝シリコン社製)  
 (12) 末端にエポキシ基を有するシランカップリング剤  
 TSL8350 (商品名、東芝シリコン社製)  
 (13) ヒンダートフェノール系抗酸化剤  
 イルガノックス1010 (商品名、チバガイギー社製)  
 (14) チオエーテル系抗酸化剤

- アデカスタブAO-412S (商品名、旭電化製)  
 【0073】(15) ベンゾフェノン系紫外線吸収剤  
 アデカスタブ1413 (商品名、旭電化製)  
 (16) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤  
 アデカスタブLA-36 (商品名、旭電化製)  
 (17) ヒンダートアミン光安定剤  
 アデカスタブLA52 (商品名、旭電化製)  
 (18) TMPTM (トリメチロールプロパントリメタクリレート)  
 10 オグメントT-200 (商品名、新中村化学社製)  
 (19) ステアリン酸カルシウム (日本油脂製)  
 【0074】得られた各絶縁電線について、以下の試験を行った。結果を表1~3に示した。  
 1) 伸び、抗張力  
 各絶縁電線の伸び(%)と被覆層の抗張力(MPa)を、標線間20mm、引張速度200mm/分の条件で測定した。伸びおよび抗張力の要求特性はそれぞれ、各々100%以上、10MPa以上である。  
 2) 耐熱性  
 20 160℃30日間加熱処理を行った後、各絶縁電線の被覆層の伸び(%)と被覆層の抗張力(MPa)を、標線間20mm、引張速度200mm/分の条件で測定した。伸び残率65%以上、抗張力残率70%以上が合格である。  
 【0075】3) 耐候性  
 耐候性はSUV-1 (大日本プラスチック製) スーパーUVテスターを用い、300hrの照射を行った。伸び残率45%以上、抗張力残率50%以上が合格である。また自己径に巻き付けたサンプルを作成し、照射後に亀裂が無いかを測定した。クラックが生じていないものを○、生じたものを×とした。4) プリード30℃下に10日間放置し、ブリードを確認した。ブリードが無いものや問題が無いものを○、ブリードが激しく使用ができないものを×とした。  
 【0076】  
 【表1】



実施例	1	2	3	4	5	6	7
エチレン-酢酸ビニル共重合体	90				90	90	90
エチレン-メタクリレート共重合体		90					
エチレン-酢酸ビニル共重合体			90				
エチレン-α-メタクリル共重合体				90			
スチレン系エラストマー							
ゴム軟化材							
ポリイソブレン系PE	10	10	10	10	10	10	10
無処理水酸化マグネシア							
シランカップリング剤処理水酸化マグネシア	130	130	130	130	130	130	130
スチレン系処理水酸化マグネシア							
末端ビニル基含有シランカップリング剤							
末端ビニル基含有シランカップリング剤							
ヒンダード系抗酸化剤	2	2	2	2	2	2	2
フェニル系抗酸化剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1	6.5	1.5
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤	2	2	2	2	2	2	0.5
ベンゾトリアジン系紫外線吸収剤							
ヒンダードアミン系光安定剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMPM	1	1	1	1	1	1	1
スチレン系軟化剤	1	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	280	240	190	280	250	350	280
抗張力 (MPa)	13.5	15.3	17.2	17.8	14.1	10.5	14.0
耐熱性							
伸び残率 (%)	85	72	68	67	80	83	85
抗張力残率 (%)	114	112	110	103	108	108	113
耐候性							
伸び残率 (%)	65	58	50	47	54	54	52
抗張力残率 (%)	85	84	82	75	82	89	82
クラック	○	○	○	○	○	○	○
ブリード	○	○	○	○	○	○	○

【0077】

\* \* 【表2】

実施例	8	9	10	11	12	13	14
エチレン-酢酸ビニル共重合体	90	90	90	90	90	90	60
エチレン-メタクリレート共重合体							
エチレン-酢酸ビニル共重合体							
エチレン-α-メタクリル共重合体							
スチレン系エラストマー							25
ゴム軟化材							5
ポリイソブレン系PE	10	10	10	10	10	10	10
無処理水酸化マグネシア					130		
シランカップリング剤処理水酸化マグネシア	130	130	130	100		130	130
スチレン系処理水酸化マグネシア				30			
末端ビニル基含有シランカップリング剤					1.0		
末端ビニル基含有シランカップリング剤					0.3		
ヒンダード系抗酸化剤	2	2	2	2	2	6	2
フェニル系抗酸化剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤	7		2	2	2	2	2
ベンゾトリアジン系紫外線吸収剤		2					
ヒンダードアミン系光安定剤	1.5	1.5	4	1.5	1.5	1.5	1.5
TMPM	1	1	1	1	1	1	1
スチレン系軟化剤	1	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	340	260	290	350	220	370	250
抗張力 (MPa)	10.1	12.8	10.6	10.8	12.5	10.2	13.2
耐熱性							
伸び残率 (%)	78	85	78	72	83	82	86
抗張力残率 (%)	109	115	119	118	116	114	112
耐候性							
伸び残率 (%)	54	62	50	50	59	63	62
抗張力残率 (%)	83	86	78	80	82	85	85
クラック	○	○	○	○	○	○	○
ブリード	○	○	○	○	○	○	○

【0078】

【表3】

比較例	1	2	3	4	5	6
エチレン酢酸ビニル共重合体	90		90	90	90	90
エチレンアクリレート共重合体						
エチレン酢酸ビニル共重合体						
エチレンαメタクリレート共重合体		90				
エチレン系エラストマー						
酸化剤						
耐水性PE	10	10	10	10	10	10
無処理水酸化剤						
シリカカップリング剤処理水酸化剤			130	130	130	130
アミン系水酸化剤	130	130				
末端ビニル基含有シリカカップリング剤						
末端ビニル基含有シリカカップリング剤						
ヒンダード系酸化剤	2	2	2	0.5	2	2
ベンゾフェノン系酸化剤	1.5	1	0.4	1	1	10
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤	2	1	1	1	0.2	2
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤						
ヒンダード系光安定剤	1.5	1	1	1	0.2	1
TMPM	2	2	1	1	1	1
シリカ	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	346	380	280	260	240	380
抗張力 (MPa)	11.2	14.8	13.8	13.2	13.4	10.1
耐熱性						
伸び残率 (%)	72	60	58	60	82	82
抗張力残率 (%)	98	88	92	102	112	113
耐候性						
伸び残率 (%)	41	38	39	39	44	59
抗張力残率 (%)	72	75	72	73	75	86
クラック	○	×	○	○	○	○
ブリード	○	○	○	○	○	×

【0079】表1～3に示した結果から明らかなように、比較例1及び2では、金属水和物がシリカカップリング処理されていないために伸びの低下やクラックの発生が認められた。比較例3では、チオエーテル系酸化剤の量が少なすぎるため、伸びが低下した。比較例4では、ヒンダード系酸化剤の量が少なすぎるため、伸びが低下した。比較例5では、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の量及びヒンダードアミン系光安定剤の量が少なすぎるため、光照射により伸びが低下した。比較例6では、チオエーテル系酸化防止剤の量が多すぎるため、ブ  
30  
リードが生じ耐候性も低下した。これに対し、本発明の実施例1～14では、すべての試験評価において良好で\*

\*あり、目的の要求性能を有する絶縁樹脂組成物および絶縁電線が得られた。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、絶縁電線に要求される高度の難燃性と優れた耐熱性、耐候性、機械特性を有し、任意の色に着色でき、電気絶縁性などの電気特性を保持し、耐油性を維持した絶縁樹脂組成物を提供することができる。また、この組成物を被覆材とすることにより、廃棄時の埋立による重金属化合物やリン化合物の溶出や、焼却による多量の煙、腐食性ガスの発生などの問題のない優れた耐熱性、耐候性を有する絶縁電線を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01B 3/44

7/295

識別記号

F I

H01B 3/44

7/34

ターマコード (参考)

M

P

B

F ターム(参考) 4J002 BB001 BB031 BB051 BB061  
BB071 BB081 BB111 BB121  
BB151 BP021 DE076 DE146  
DE266 DE286 DJ006 EE039  
EJ017 EJ037 EJ047 EU079  
EU179 EU187 EV018 EV027  
FB106 FB136 FB146 FB156  
FD010 FD049 FD059 FD077  
FD078 FD136 FD170 FD200  
GQ01  
5G303 AA06 AB12 AB20 CA01 CA09  
CB01 CB17 CD03  
5G305 AA02 AA14 AB15 AB25 AB28  
AB35 BA15 BA22 CA01 CA51  
CA54 CB11 CB25 CB26 CC03  
CD09 CD13  
5G315 CA03 CB02 CC08 CD04 CD14